

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-110139
 (43)Date of publication of application : 30.04.1993

(51)Int.CI. H01L 33/00
 H01L 21/203
 H01L 21/205
 H01S 3/18

(21)Application number : 03-292304
 (22)Date of filing : 12.10.1991

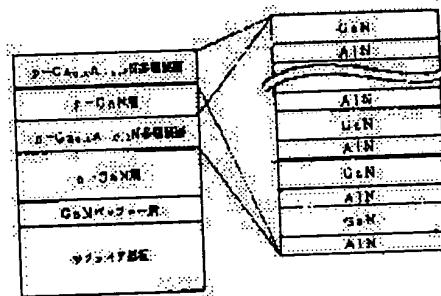
(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD
 (72)Inventor : NAKAMURA SHUJI

(54) GROWING METHOD FOR CRYSTAL OF GALLIUM-ALUMINUM NITRIDE SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the crystallizability of a laminated crystal by growing GaN films and AlN films alternately and separately and as multilayer film layers in such manner that $GaXAl_{1-X}N$ seems to grow, and by stopping the lattice defect of gallium nitride compound to be grown on a sapphire substrate.

CONSTITUTION: In the crystal growth method of gallium-aluminum nitride represented by general formula $GaXAl_{1-X}N$ ($0 < X < 1$), multilayer film layers, in which thin-film GaN layers and thin-film AlN layers are grown alternately, are grown; and further the GaN layers and AlN layers of the multilayer film layers are grown so that the ratio of the total film thicknesses of respective GaN layers and AlN layers corresponds to the molar ratio of gallium-aluminum nitride. A large distortion is generated by the difference in lattice constant between sapphire substrate and GaN layers. Further, a lattice defect is generated in the GaN layers by this distortion. When different thin-film materials are laminated on the way, the continuously generated defect can be stopped at that place.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-110139

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl.
H 01 L 33/00
21/203
21/205
H 01 S 3/18

識別記号
C 8934-4M
M 8422-4M
7454-4M
9170-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-292304
(22)出願日 平成3年(1991)10月12日

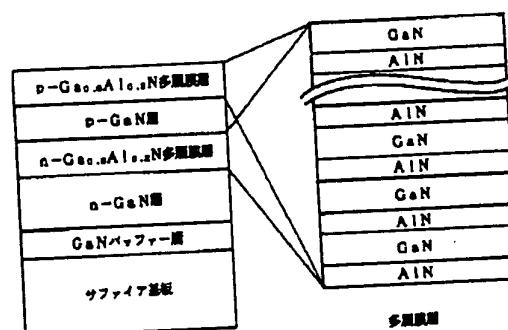
(71)出願人 000226057
日亜化学工業株式会社
徳島県阿南市上中町岡491番地100
(72)発明者 中村 修二
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化
学工業株式会社内

(54)【発明の名称】窒化ガリウムアルミニウム半導体の結晶成長方法。

(57)【要約】

【目的】結晶性に優れた窒化ガリウムアルミニウムの
混晶膜が得られる結晶成長方法を提供することにより、
シングルヘテロ、ダブルヘテロ構造の発光ダイオード、
レーザーダイオードを実現する。

【構成】薄膜のGaN層と薄膜のAlN層とを交互に
成長させた多層膜層を成長させ、さらにその多層膜層の
GaN層とAlN層のそれぞれの総膜厚の比が窒化ガリ
ウムアルミニウム半導体のモル比に対応しているよう
に、GaN層とAlN層とを成長させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式が $G_a x A_{1-x} N$ ($0 < x < 1$) で表される窒化ガリウムアルミニウム半導体の結晶成長方法であって、薄膜の $G_a N$ 層と薄膜の $A_1 N$ 層とを交互に成長させた多層膜層を成長させ、さらにその多層膜層の $G_a N$ 層と $A_1 N$ 層のそれぞれの総膜厚の比が前記窒化ガリウムアルミニウム半導体のモル比に対応しているように、 $G_a N$ 層と $A_1 N$ 层とを成長させることを特徴とする窒化ガリウムアルミニウム半導体の結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は一般式が $G_a x A_{1-x} N$ ($0 < x < 1$) で表される窒化ガリウムアルミニウム半導体の結晶成長方法にかかり、特に青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等の発光デバイスに用いられる窒化ガリウムアルミニウム半導体の結晶成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 青色発光デバイスは、II-VI族の ZnS 、IV-IV族の SiC 、III-V族の GaN 等を用いて研究が進められ、最近、その中でも窒化ガリウム系化合物半導体 [$G_a x A_{1-x} N$ (但し $0 \leq x \leq 1$)] が、常温で、比較的優れた発光を示すことが発表され注目されている。その青色発光デバイスは、一般に、サファイア基板の上に一般式が $G_a x A_{1-x} N$ (但し $0 \leq x \leq 1$) で表される窒化ガリウム系化合物半導体 (以下特に必要でない限り、半導体の語句を省略する。) の結晶を基本的に n 型、 i 型、あるいは p 型に成長させてそれらを積層することによって得られる。

【0003】 窒化ガリウム系化合物の結晶を成長させる方法として、有機金属化合物気相成長法 (以下 MOCVD 法という。) 、分子線エピタキシー法 (以下 MBE 法という。) 等の気相成長法がよく知られている。例えば、MOCVD 法を用いた方法について簡単に説明すると、この方法は、サファイア基板を設置した反応容器内に反応ガスとして有機金属化合物ガス (トリメチルガリウム (TMG) 、トリメチルアルミニウム (TMA) 、アンモニア等) を供給し、結晶成長温度をおよそ 900 ℃～1100 ℃の高温に保持して、基板上に窒化ガリウム系化合物のエピタキシャル層を成長させ、必要に応じて他の反応ガスを供給しながら窒化ガリウム系化合物を n 型、 i 型、あるいは p 型に積層する方法である。基板にはサファイア、 SiC 、 Si 等もあるが一般的にはサファイアが用いられている。

【0004】 しかしながら、MOCVD 法、MBE 法等の気相成長法によって得られた青色発光素子を利用した青色発光デバイス、例えば、青色発光ダイオードは未だその輝度が低く実用化には至っていない。なぜなら、従来、サファイア基板上に成長される窒化ガリウム系化

物はそのほとんどが GaN であり、その GaN に数種の不純物をドープして、 n 型 GaN 層と高抵抗な i 型 GaN 層とを積層し、その n 層と i 層の接合によって発光させているからである。また、本発明者は先に特願平3-89840号において、 GaN をバッファ層として成長させることにより p 型 GaN が実現できることを示した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 発光ダイオードの輝度化、あるいは未だ実現していない青色レーザーダイオード等を実用化するためには、 GaN 同士の $p-n$ 接合だけではなく、 $GaAlN$ の窒化ガリウムアルミニウムの結晶を成長させ、 $GaAlN$ をクラッド層とし、 GaN を活性層とするダブルヘテロ構造、またはシングルヘテロ構造の $p-n$ 接合とする必要がある。これを実現するためには高品質の n 型、あるいは p 型 $GaAlN$ の結晶を成長させる必要がある。

【0006】 従来、気相成長法により $GaAlN$ の結晶を成長させる場合、例えば MOCVD 法では反応容器内に TMG ガスと TMA ガスとを、成長させたい Ga と Al のモル比に応じて混合するか、あるいはガス流量を調整することにより、その混晶膜を成長させていた。また同様に MBE 法においても反応室内に Ga 原子と Al 原子とを共存させて成長していた。しかし、従来のようにガス等を混合して一度に気相成長する方法では、 $Ga x Al_{1-x} N$ の x を小さくすると、即ち Al が混晶中で多くなるにつれて、その結晶性が GaN 単独を成長させるのに比べて極端に悪くなり、高品質の結晶が得られなかった。優れた結晶性が得られないことにより、 p 型 $GaAlN$ の混晶膜が得られないので、当然、前記シングルヘテロ、ダブルヘテロ構造の発光ダイオード、レーザーダイオード等の実現は不可能であった。

【0007】 本発明はこのような事情を鑑み成されたものであり、その目的とするところは結晶性に優れた窒化ガリウムアルミニウムの混晶膜が得られる結晶成長方法を提供することにより、シングルヘテロ、ダブルヘテロ構造の発光ダイオード、レーザーダイオードを実現することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者はサファイア基板上に、MOCVD 法を用いて数々の条件で窒化ガリウムアルミニウム結晶を成長させたところ、 $Ga x A_{1-x} N$ の Al のモル比が大きくなるに従いその結晶性が悪くなるのは、原料となるガス (ここでは TMG、TMA、アンモニア) を同時に流すことにより、それらが干渉して結晶性が悪くなると考えた。そこでガスを別々に流す目的で GaN 膜と AlN 膜とを交互に別々に成長し、しかもそれぞれ成長させる膜を薄膜層にすれば、巨視的にみればあたかも $Ga x A_{1-x} N$ が成長しているかのようにすることを見いだし本発明を成す

に至った。

【0009】本発明の結晶成長方法は、一般式が $Ga_x Al_{1-x} N$ ($0 < x < 1$) で表される窒化ガリウムアルミニウムの結晶成長方法であって、薄膜の Ga_N 層と薄膜の Al_N 層とを交互に成長させた多層膜層を成長させ、さらにその多層膜層の Ga_N 層と Al_N 層のそれぞれの総膜厚の比が前記窒化ガリウムアルミニウムのモル比に対応しているように、その Ga_N 層と Al_N 层とを成長させることを特徴とするものである。即ち、本発明は一般式が $Ga_x Al_{1-x} N$ ($0 < x < 1$) で表される窒化ガリウムアルミニウム結晶を成長させるに際し、従来のように MOCVD 法においては有機金属ガス、または MBE 法においては原子等を反応容器内に混在させて一度に成長するのではなく、薄膜の Ga_N 層および Al_N 层を交互に成長させ、それぞれの層の厚さの合計の比が $Ga_x Al_{1-x} N$ のモル比 x 、 $1-x$ に対応するように、それぞれの層を成長させるのである。

【0010】本発明の結晶成長方法を、例えば MOCVD 法を用いてサファイア基板の C 面に、n 型 $GaAlN$ 層と p 型 $GaAlN$ 層とをクラッド層とし、p 型 GaN 層を活性層とするダブルヘテロ構造として、窒化ガリウム系化合物を成長させる場合について説明する。まず、予め洗浄されたサファイア基板を反応容器内のサセプターに設置し、還元雰囲気中、高周波加熱等でサセプターを 1000°C 以上に加熱して基板上の酸化物を除去する。加熱後、徐冷し、サセプターの温度を 600°C 前後にまで下げた後、反応容器内に反応ガスを供給し、まず基板上に $Ga_x Al_{1-x} N$ (但し $0 \leq x \leq 1$) のバッファ層を成長させる。反応ガスは Ga 源として、例えば TMG、 Al 源として TMA 等の有機金属化合物ガス、 N 源としてアンモニアガスを用いる。バッファ層を成長させた後、サセプターの温度を 900°C 以上の高温にし、 1050°C に保持して、TMG ガスとアンモニアガスを流しながら GaN の結晶を成長させる。n 型の GaN 層を得る場合には、通常、それらのガスと共にシランガスを流し GaN 結晶中に Si をドープする。

【0011】引き続き、n 型 $Ga_0.3A_{0.7}N$ の結晶層をその上に成長させる場合、 1050°C に保持したまま、TMG ガス、TMA ガスを交互に流しながら GaN と Al_N の薄膜を十数層積層し、多層膜層の結晶を成長する。この多層膜層には GaN 膜と Al_N 膜の結晶が交互に積層されているが、それぞれの膜厚の合計が $GaN : Al_N = 3 : 7$ になるように成長する。それには TMG ガス流量と TMA ガス流量の比を $3 : 7$ にして成長させてもよいし、ガスを流す時間変えることにより膜厚を調整して成長させてよい。

【0012】続いて n 型 $Ga_0.3A_{0.7}N$ 層の上に p 型 GaN 層を形成するには、TMG ガスに加えてジエチルジンク (DEZ)、シクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) ガス等を流して GaN 層に p 型不純物で

ある Zn または Mg をドープする。さらにその上に p 型 $Ga_0.3A_{0.7}N$ を成長させる場合、前述と同様にして多層膜層を成長できる。なお多層膜層を p 型にするため、 Zn または Mg 源のガスは成長中も流し続ける。このようにして得られた窒化ガリウム系化合物を有する素子の断面図を図 1 に示す。この素子は n 型 $Ga_0.3A_{0.7}N$ 層と p 型 $Ga_0.3A_{0.7}N$ 層とをクラッド層とし、p 型 GaN 層を活性層とするダブルヘテロ構造としている。

【0013】本発明の結晶成長方法において、まずサファイア基板の上に成長させるバッファ層は、これから成長させる窒化ガリウム系化合物の結晶性を向上させるために成長させることができるものであるが、以前本発明者が明らかにしたように Al_N をバッファ層とするよりも、 $GaAlN$ をバッファ層とする方が結晶性が好ましく、最も好ましいのは GaN のバッファ層である。バッファ層の成長温度は通常 $200^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ の低温である。例えば MOCVD 法においては 500°C 前後であるが、MBE 法ではそれ以下の温度で成長させることができる。

【0014】多層膜層の成長温度は、窒化ガリウム系化合物を成長させる際の温度と同一温度で形成できる。また、 GaN 層および Al_N 層はそれぞれ $10 \sim 3000$ オングストロームの膜厚で 2 層以上積層し、通常は $20 \sim 500$ オングストローム前後の膜厚で $10 \sim 100$ 層積層する。多層膜の総膜厚が 20 オングストロームより薄いと、後に述べる格子欠陥を止めることができ難であり、また、それぞれの膜厚が 3000 オングストロームより大きいと、その多層膜層の結晶性が悪くなる傾向にある。

【0015】

【作用】本発明の多層膜層は、前記したように GaN 膜と Al_N 膜とを交互に別々に成長し、多層膜層として成長することにより、 $Ga_x Al_{1-x} N$ が成長しているかのようにすることができる。また他の作用としてこの多層膜層によってサファイア基板上に成長する窒化ガリウム系化合物の格子欠陥を止めることができる。サファイア基板 (C 面) と例えば GaN とは格子定数が約 16% もずれている。 Al_N に至ってはそのズレがさらに大きい。この格子定数の違いによりサファイア基板と GaN 層との間に大きな歪が発生する。さらにこの歪により GaN 層中に格子欠陥ができ、この欠陥が GaN 成長中最後まで連続して走っていく。このためこの連続してできる欠陥を、途中に異なる薄膜材料を積層することにより、ここで止めることができる作用を有するのが本発明の多層膜層である。

【0016】

【実施例】以下実施例で本発明の結晶成長方法を詳説する。

【実施例1】

① まず良く洗浄したサファイア基板を反応容器内のサブターに設置する。容器内を真空排気した後、水素ガスを流しながら基板を1050℃で、20分間加熱し、表面の酸化物を除去した。その後、温度を500℃にまで冷却し、500℃においてGa源としてTMGガス、N源としてアンモニアガス、キャリアガスとして水素ガスを流しながら、GaNバッファ層を200オングストロームの膜厚で成長した。

【0017】② 次にTMGガスのみを止め、温度を1030℃にまで上昇させた後、再びTMGガス、SiH4(モノシラン)ガスを流し、Siドープn型GaN層を4μmの膜厚で成長した。

【0018】③ 次に、TMGガスを止め、Al源としてTMAガスを流しAlN層を20オングストローム成長させた後、TMAガスを止め、再びTMGガスをTMAガスの4倍の時間で流しGaN層と同じく80オングストローム成長させた。この操作を交互に15回繰り返し、膜厚20オングストロームのAlN層30層と、膜厚80オングストロームのGaN層30層とからなるSiドープの多層膜層を成長した。即ちn型GaN0.8A10.2Nの窒化ガリウムアルミニウム混晶層を3000オングストローム成長したということである。

【0019】④ SiH4ガス、AlNガスを止め、新たにCp2Mgガスを流しながら、引き続き多結晶膜層の上にMgドープp型GaN層を0.5μmの厚さで成長させた。

【0020】⑤ 引き続き③と同様にしてSiH4ガスの代わりに、Cp2Mgガスを流し、p型GaN層の上にGaN膜およびAlN膜を積層しながら多層膜層を形成することにより、p型GaN0.8A10.2Nの窒化ガリウムアルミニウム混晶層を3000オングストローム成長して、窒化ガリウム系化合物を有する素子を作製した。

【0021】【比較例1】③および⑤において、TMGガスおよびTMAガスのモル比を8:2にして、同時に反応容器内に流すことにより、n型GaN0.8A10.2N、p型GaN0.8A10.2Nの混晶膜をそれぞれ3000オングストロームの膜厚で形成する他は実施例1と同様にして窒化ガリウム系化合物素子を作製した。

【0022】このようにして得られた実施例1と比較例1との素子の、窒化ガリウムアルミニウム結晶の結晶性を評価するため以下の試験を行った。

【0023】まず、p型GaN0.8A10.2N層のダブルクリスタルX線ロッキングカーブを測定し、その半値幅(FWHM: full width at half-maximum)を求めた。FWHMは小さいほどその結晶性が優れていると見なすことができる。その結果、実施例1のp型層は3分であったのに対し、比較例のそれは7分であった。

【0024】次に、ホール測定によりp型GaN0.8A10.2N層のホールキャリア濃度を測定すると実施例1の

それは $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ であったのに対し、比較例のそれは高抵抗であり測定不可能であった。これは本発明の方による窒化ガリウムアルミニウムの結晶性が格段に優れていることを示すものである。

【0025】さらに、得られた素子をダイシングにより0.5mm角のチップにした後、常法に従って、p型層とn型層から電極を取り出しリードフレームにセットして樹脂モールドを施すことにより、青色発光ダイオード(LED)を作製し、発光させた。その結果、順方向電流20mAにおいて、実施例1の素子より得られたLEDは、430nmの発光出力150μWであったのに対し、比較例1のLEDは20μWにしかすぎなかった。また順方向電圧も実施例1のLEDは4Vであったのに対し、比較例のそれは30Vであった。

【0026】【実施例2】③および⑤の工程において、AlN層40オングストローム、およびGaN層を160オングストロームの膜厚で交互に20層ずつ積層し、それぞれn型GaN0.8A10.2N、p型GaN0.8A10.2Nの混晶膜とする他は、実施例1と同様にして窒化ガリウム系化合物の結晶を有する素子を得た。

【0027】この素子も、FWHM測定、ホール測定、青色発光ダイオードと同様にして結晶性の評価を行ったところ、実施例1で得られた素子とほぼ同一の結果が得られた。

【0028】【実施例3】③、および⑤の工程において、成長させる多層膜層を20オングストロームのAlN層を10層、60オングストロームのAlN層を10層、80オングストロームのGaN層を10層、240オングストロームのGaN層を10層と、それぞれの膜厚を変えながらGaN層とAlN層とを交互にランダムに積層して、総膜厚が4000オングストロームのGaN0.8A10.2N、p型GaN0.8A10.2Nの混晶膜を成長させた。他は、実施例1と同様にして窒化ガリウム系化合物の結晶を有する素子を得た。

【0029】この素子も、FWHM測定、ホール測定、青色発光ダイオードと同様にして結晶性の評価を行ったところ、実施例1で得られた素子とほぼ同一の結果が得られた。

【0030】【実施例4】③、および⑤の工程において、AlN層、およびGaN層をそれぞれ50オングストロームの膜厚で10層ずつ積層し、それぞれn型GaN0.5A10.5N、p型GaN0.5A10.5Nの混晶膜とする他は実施例1と同様にして窒化ガリウム系化合物の結晶を有する素子を得た。

【0031】この素子も、FWHM測定、ホール測定、青色発光ダイオードと同様にして結晶性の評価を行ったところ、実施例1で得られた素子とほぼ同一の結果が得られた。

【0032】
50 【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ガリ

ウムアルミニウムの結晶成長方法はGaN膜とAlN膜とを交互に別々に成長し、多層膜層として成長することにより、 $GaxAl_{1-x}N$ が成長しているかのようにすることができる。また、サファイア基板上に成長させる窒化ガリウム系化合物の格子欠陥を止めることができるために、積層した結晶の結晶性を格段に向上させることができる。さらに従来不可能であった窒化ガリウム系化合物を積層した素子をダブルヘテロ構造、シングルヘテロ構

造とする事ができるため、高輝度な発光ダイオード、レーザーダイオード等を実現することができ、青色発光デバイス等の実用化に向けて、産業上のメリットは多大なものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の結晶成長方法の一実施例による素子の断面を表す模式図。

[図1]

